

DOCKET NO.: 258151US0X PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Friedrich G. SCHMIDT

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/01706

INTERNATIONAL FILING DATE: February 20, 2003

FOR: NOVEL CATIONIC POLYMERS CONTAINING AMIDINIUM GROUPS AND THEIR USE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

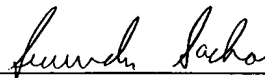
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 14 873.2	04 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/01706. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

for US

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR  
TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH  
Intellectual Property Management  
PATENTE-MARKEN  
Bau 1042 - PB 15  
45764 Marl  
Germany

Date of mailing (day/month/year) 05 May 2003 (05.05.03)	
Applicant's or agent's file reference O.Z. 5982-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/01706	International filing date (day/month/year) 20 February 2003 (20.02.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 04 April 2002 (04.04.02)
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

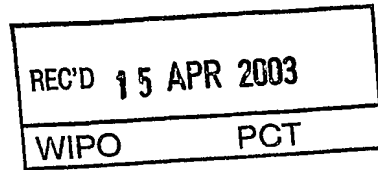
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.

3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
04 Apr 2002 (04.04.02)	102 14 873.2	DE	15 Apr 2003 (15.04.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer Silvie STENDER Telephone No. (41-22) 338 9926
--	--



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 14 873.2

**Anmeldetag:** 4. April 2002

**Anmelder/Inhaber:** CREAVIS Gesellschaft für Technologie  
und Innovation mbH, Marl/DE

**Bezeichnung:** Neue kationische Polymere mit Amidinium-Gruppen  
und deren Verwendung

**IPC:** C 08 G, C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Mai 2002  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Neue kationische Polymere mit Amidinium-Gruppen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, deren Herstellung und deren  
5 unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten, insbesondere als Polymerelektrolyte.

Bereits seit mehreren Jahren sind ionische Flüssigkeiten Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten. Unter einer ionischen Flüssigkeit versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht. In Abgrenzung zum klassischen Begriff der Salzschnmelze, bei der es sich gewöhnlich um ein hochschmelzendes, hochviskoses und meist  
sehr korrosives Medium handelt, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) flüssig und relativ niedrigviskos. Auch wenn es einige Beispiele gibt, in denen Hochtemperatursalzschnmelzen erfolgreich als Reaktionsmedien in präparativen Anwendungen eingesetzt wurden, erlaubt doch erst die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten  
15 bereits unter  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  flüssigen Zustand vorliegen, deren Einsatz als Ersatz für konventionelle organische Lösungsmittel in chemischen Prozessen. Obwohl ionische Flüssigkeiten bereits seit 1914 bekannt sind, wurden diese doch erst in den letzten 10 Jahren intensiv als Lösungsmittel und/oder Katalysator in organischen Synthesen untersucht.

20 Sowohl für die Anwendung als Solvenz für katalytische Reaktionen als auch für andere Einsatzbereiche kann es vorteilhaft sein, die ionische Flüssigkeit zu immobilisieren. Die Vorteile der Immobilisierung bei katalytischen Synthesen liegen in der vereinfachten Trennung, Gewinnung und Regenerierung des Katalysators und der geringeren Produktverschmutzung.

25

Immobilisierte ionische Flüssigkeiten sind beispielsweise aus EP-A-0 553 009 und US-A-5,693,585 bekannt. Beide Referenzen beschreiben einen calcinierten Träger, der mit einer ionischen Flüssigkeit, die aus Aluminiumchlorid und einem alkylierten Ammoniumchlorid oder Imidazoliniumchlorid besteht. Die immobilisierten ionischen  
30 Flüssigkeiten werden als Katalysatoren in Alkylierungsreaktionen verwendet.

WO-A-01/32308 beschreibt ionische Flüssigkeiten, die auf einem funktionalisierten Träger immobilisiert sind, der eine Komponente der ionischen Flüssigkeit oder einen Vorläufer einer solchen Komponente trägt oder enthält. Die ionische Flüssigkeit kann über das Anion durch Behandlung eines Trägers mit einer Anionenquelle, bevor die ionische Flüssigkeit aufgetragen oder gebildet wird, immobilisiert werden. Alternativ kann die ionische Flüssigkeit immobilisiert werden, indem das Kation kovalent an den Träger gebunden ist oder in den Träger eingelagert ist. Die immobilisierten ionischen Flüssigkeiten werden als Katalysatoren. z. B. für die Friedel-Crafts-Reaktion verwendet.

~~Auch die Arbeiten von N. Ogata, K. Sanui, M. Rikukawa, S. Yamada und M. Watanabe~~ (Synthetic Metals 69 (1995) Seite 521-524 und Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 293, Seite 135 ff.) beschäftigen sich mit "immobilisierten" ionischen Flüssigkeiten und zwar mit neuen Polymerelektrolyten, die ionenleitfähige Polymerkomplexe darstellen und durch Auflösen von verschiedenen polykationischen Salzen in ionischen Flüssigkeiten (hierin auch als "Salzschmelzen" bezeichnet), die Aluminiumchlorid enthalten, gebildet werden. Bei den polykationischen Salzen kann es sich um Polyammonium-, Polypyridinium-, Polysulfonium- und/oder Polyphosphoniumsalze handeln. Genauer untersucht wurde ein Polymerkomplex, der aus einem Polypyridiniumsalz und als ionische Flüssigkeit aus einem Pyridiniumsalz und Aluminiumchlorid besteht. Das Polypyridiniumsalz stellt in diesem Falle die ionische Flüssigkeit anstelle des Pyridiniumsalzes dar und ermöglicht, dass die Polymerkomplexe dünne Schichtungen ausbilden können, was aus dem enormen Anstieg der Viskosität gegenüber der reinen ionischen Flüssigkeit resultiert. Die neuen Polymerkomplexe weisen eine hohe Ionenleitfähigkeit auf und sind wie andere Polymerelektrolyte für die Anwendung in Batterien und Anzeigevorrichtungen von Interesse.

In US-A-6,025,457 sind Polyelektrolyte des "Salzschmelzen-Typs" offenbart, die ein Polymer des Salzschmelzen-Typs enthalten, das durch Reaktion eines Imidazoliumderivats, das einen Substituenten an der 1- und 3-Position trägt, mit mindestens einer organischen Säure oder einer organischen Säureverbindung, die eine Säureamid- oder Säureimidbindung aufweist, erhalten wird, wobei mindestens eine Komponente, d. h. besagtes Imidazoliumderivat oder besagte organische Säureverbindung ein polymerisierbares Monomer oder ein Polymer ist.

Auch diese Polyelektrolyte zeigen hohe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und haben gute mechanische Eigenschaften.

Kationische Polymere, die Imidazolium-Gruppen enthalten, sind im Stand der Technik auch  
5 für andere Anwendungen bekannt.

So beschreibt DE-A-30 36 437 kationische Emulsionen, die durch Emulsionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines mit kationischen Gruppen modifizierten Polyvinylalkohols hergestellt worden sind. Der kationisch modifizierte Polyvinylalkohol kann z. B. Imidazolium-Gruppen in der Seitenkette enthalten.

DE-A -22 08 895 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerisationsdispersionen, in denen N-Vinylimidazoliumsalze als Comonomere eingesetzt werden können.

15

Neben kationischen Polymeren, die aromatische Imidazolium-Gruppen tragen, ist im Stand der Technik auch Polymere bekannt, die Amidiniumgruppen in einem nicht gesättigten Heterocyclus aufweisen.

20 So haben T. Seçkin, B. Alici, E. Çetinkaya, I. Özdemir im Polymer Bulletin 37, Seite 443-450 (1996) die Synthese und radikalische Polymerisation von neuen Vinylmonomeren mit Imidazolinium- und Tetrahydropyrimidinium-Gruppen untersucht. 1,1'-Dimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)imidazoliniumdichlorid, 1,1'-Trimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-imidazoliniumdichlorid, 1,1'-Dimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumdichlorid oder 1,1'-Trimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumdichlorid wurden als aktive Spezies mit Styrol bzw. mit Styrol und Divinylbenzol polymerisiert. Die so erhaltenen löslichen und unlöslichen Vinylpolymere, die 2-Imidazolinium- und 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium-Gruppen enthielten, zeigten  
25 antibakterielle Eigenschaften gegen *Escherichia coli*.

Gegenstand von WO-A-94/01077 ist ein wässriges Haarbehandlungsmittel, das eine Kombination von kationischen und amphoteren oder zwitterionischen Polymeren enthält, wobei die kationischen Polymere Imidazolinium-Gruppen enthalten. Die kationischen Polymere sind bevorzugt Vinylpolymere, es sind jedoch auch kationische Polymerisate  
5 verwendbar, bei denen die Polymerhauptkette beispielsweise aus Glykosiden aufgebaut ist. Die Imidazolinium-Gruppen werden in das kationische Polymer eingebracht, indem Imidazoliniumsysteme, die mindestens die polymerisierbare Gruppe, d. h. vorzugsweise die Vinylgruppe, als Substituenten enthalten, als Monomere gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In Polymer, Band 39, Nr. 23 (1998) Seiten 5643 - 5648 berichten S.-M. Deng und X. Li über die Bildung von Polyelektrolytkomplexen aus einem Polyorganosiloxan, das Imidazolinium-Gruppen in den Seitenketten aufweist, mit Poly(natriumstyrolsulfonat). Die polyelektrolytischen Komplexe werden durch elektrostatische Wechselwirkung der  
15 gegensätzlich geladenen Polyelektrolyte, d. h. der Polykationen und Polyanionen, gebildet. Polyelektrolytkomplexe allgemein werden im Bereich der Medizin, Pharmazie, der Technik der semipermeablen Membranen und elektrographischen Druckverfahren eingesetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein neues kationisches Polymer zur  
20 Verfügung zu stellen, das insbesondere zur Herstellung von ionenleitenden Polymerkomplexen geeignet ist. Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten,

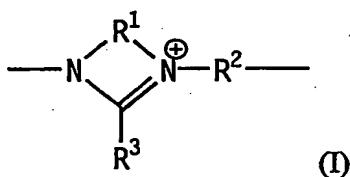
(i) in der Hauptkette des Polymers oder

25 (ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder

(iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten angeordnet sind, diese Aufgabe erfüllt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, um substituierte oder unsubstituierte 5-, 6- oder 7-Ringe, besonders bevorzugt um substituierte oder unsubstituierte Imidazolinium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Gruppen, wobei Imidazolinium- und Tetrahydropyrimidinium-Gruppen am meisten bevorzugt sind. Es kann sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten jedoch auch um 8-Ringe oder größere Ringe handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform des kationischen Polymers sind die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in der Hauptkette des Polymers angeordnet. Sie können dann über C- oder N-Atome der cyclischen Einheit mit der Hauptkette verknüpft sein. Vorzugsweise sind die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, über die beiden N-Atome mit der Hauptkette des Polymers verknüpft. Besonders vorteilhaft ist ein kationisches Polymer, das folgende Struktureinheit in der Hauptkette enthält:



worin  $R^1$  gleich  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 2, 3$  oder  $4$ , vorzugsweise  $2$  oder  $3$ , ist;  $R^2$  gleich  $-(CH_2)_m-$  mit  $0 < m < 22$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ , ein ein- oder mehrkerniger Arylenrest oder ein zweiwertiger Polyetherrest der allgemeinen Struktur  $-(CH_2)_k-(O-(CH_2)_k)_p-$  mit  $0 < k < 22$  und  $0 < p < 100$  ist, insbesondere  $R^2$  gleich  $R^1$  ist; und  $R_3$  gleich  $-(CH_2)_l-\text{CH}_3$  mit  $0 < l < 21$  oder ein ein- oder mehrkerniger Arylrest ist.

Besonders bevorzugt ist  $n = 2$ , d. h. es handelt sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, vorzugsweise um Imidazolinium-Gruppen.

Alternativ können aber die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, auch in den Seitenketten des Polymers vorhanden sein. Die Art des Polymers, d. h. die Struktur der Hauptkette, ist dabei nicht erfindungswesentlich. Veranschaulichende Beispiele von Polymergerüsten mit Seitenketten, die die cyclischen

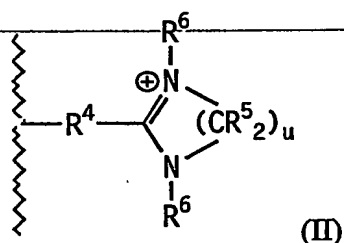


nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, aufweisen, sind Polyether, Polyester, Polyamide und Polyurethane. Die Hauptkette kann natürlich auch aus unterschiedlichen Struktureinheiten aufgebaut sein, so dass die entsprechenden Copolymere vorliegen.

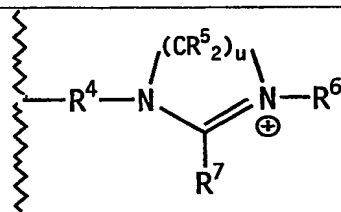
5

Die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten und in den Seitenketten des Polymers angeordnet sind, können beispielsweise folgende Strukturen aufweisen:

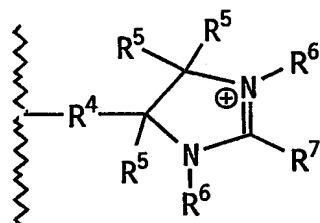
10



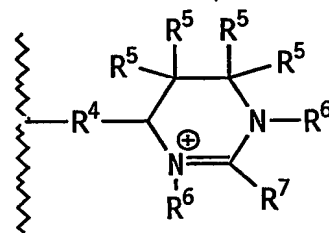
(II)



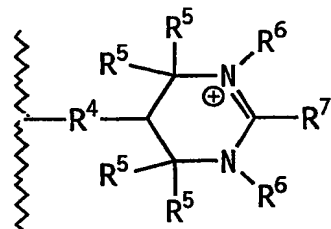
(III)



(IV)



(V) oder



(VI),

15

worin  $u = 2, 3$  oder  $4$ , vorzugsweise  $2$  oder  $3$ , ist;

$R^4$  ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_r-$  mit  $0 < r < 22$ ,  $-(CH_2)_s-(O-(CH_2)_s)_t-$  mit  $0 < s < 22$  und  $0 < t < 100$  und  $-CO-Y-(CH_2)_u-$  mit  $Y = O, NH$  und  $1 < u < 23$ ;

$R^5$  ausgewählt ist aus  $H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7$  und  $-C_4H_9$  und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann;

20

$R^6$  ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann, und  $R^7$  gleich H oder  $R^6$  ist.

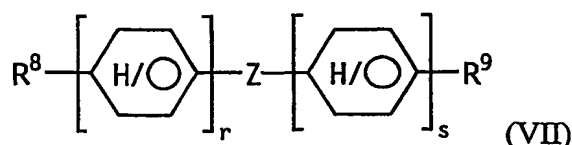
- 5 Kationische Polymere mit unterschiedlichen cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, fallen dabei auch unter die vorliegende Erfindung.

Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des erfindungsgemäßen kationischen Polymers beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 500 bis 1 500 000, bevorzugter 500 bis 200 000 und am meisten bevorzugt 20 000 bis 50 000.

- Die Gegenionen des erfindungsgemäßen kationischen Polymers können jedes beliebige Anion sein, das nicht mit dem kationischen Polymer reagiert; ebenso geeignet sind Mischungen verschiedener Anionen. Beispiele für geeignete Anionen umfassen Halogenid, d. h. Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Iodid; Phosphat; Halogenophosphate, vorzugsweise Hexafluorophosphat; Alkylphosphate; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Alkylsulfate; Arylsulfate; perfluorierte Aryl- und Alkylsulfate, vorzugsweise Octylsulfat; Sulfonat, Alkylsulfonate; Arylsulfonate; perfluorierte Aryl- und Alkylsulfonate, vorzugsweise Triflat; Perchlorat; Tetrachloroaluminat; Tetrafluoroborat; Alkylborate, vorzugsweise  $B(C_2H_5)_3C_6H_{13}^-$ ; Tosylat; Saccharinat; Alkylcarboxylate und Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-Anionen, vorzugsweise das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion.

Die am meisten bevorzugten Gegenionen sind Iodid, Hexafluorophosphat, Alkylsulfate, insbesondere Octylsulfat, Tetrafluoroborat und das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion.

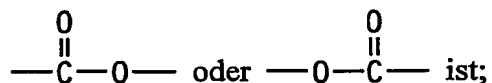
In einer Ausführungsform kann das Gegenion ein Anion an, das geeignet ist, flüssigkristalline Zustände zu erzeugen, beispielsweise ein Anion der allgemeinen Formel



worin  $H/\bigcirc$  bedeutet, dass die Ringe unabhängig voneinander aromatisch oder gesättigt sein können;

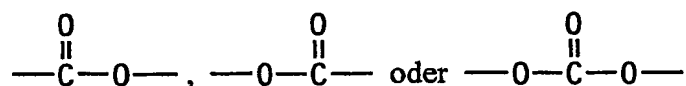
r und s jeweils unabhängig voneinander gleich 0, 1 oder 2 sind und  $r + s \geq 2$ ;

5 z eine Einfachbindung,  $-C_2H_2-$ ,  $-C_2H_5-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,



$R^8$  und  $R^9$  jeweils unabhängig voneinander ein unsubstituierter Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, ein einfach mit  $-CN$  oder  $-CF_3$  oder ein mindestens einfach mit Halogen substituierter Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen sind, wobei in diesen Resten auch ein oder

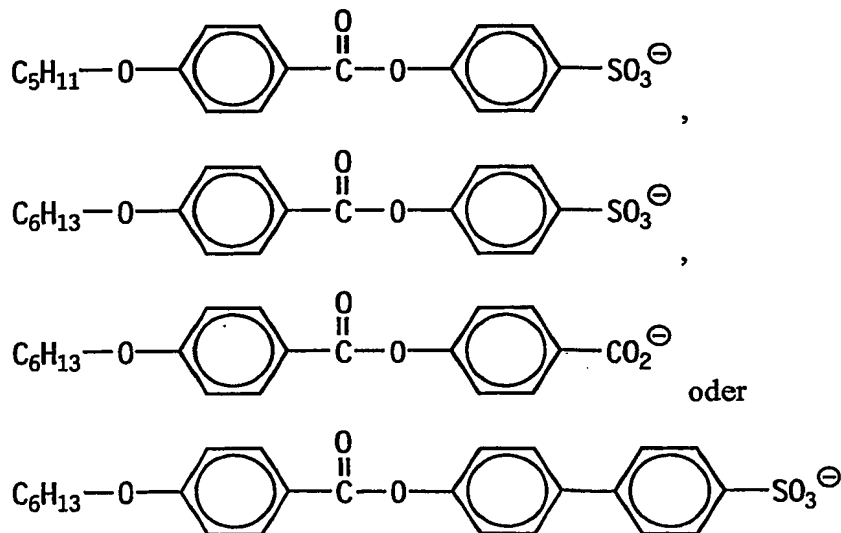
mehrere  $-CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-C-O-$ ,



so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste  $R^8$  oder  $R^9$  eine funktionelle Gruppe  $-COO^-$  oder  $-SO_3^-$  trägt, z. B.:

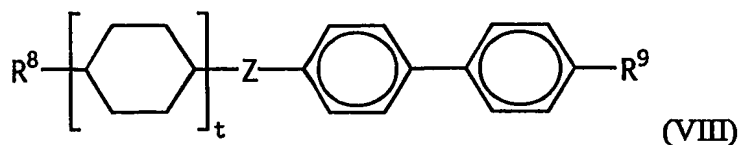
15



20

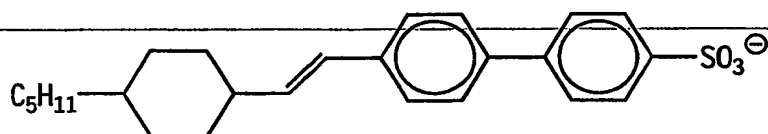
Auf diese Weise werden neue flüssigkristalline Polymere erhalten.

Ein bevorzugtes Flüssigkristall-Phasen-bildendes Anion weist folgende allgemeine Formel auf:



5

worin  $t = 1$  oder  $2$  ist und  $R^8$ ,  $R^9$  und  $Z$  wie zuvor definiert sind, z. B.



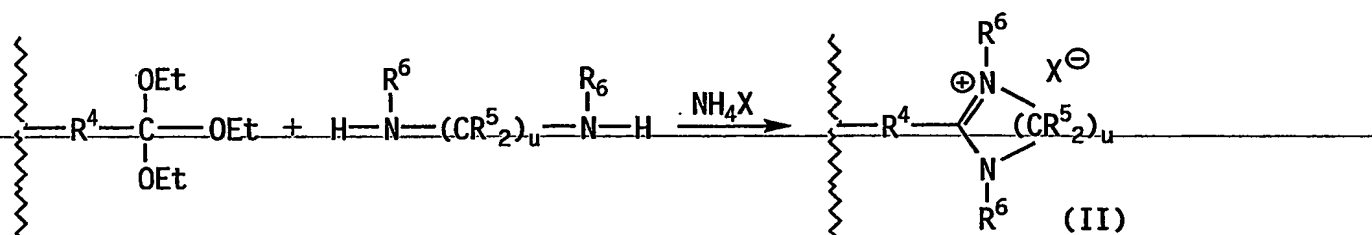
- 10 Die erfindungsgemäßen kationischen Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Neben dem Einsatz eines Monomers, das bereits die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe bzw. eine nicht quaternisierte Amidin-Gruppe enthalten, in der Polymerisationsreaktion, was zu Polymeren mit den kationischen
- 15 Amidinium-Gruppen in den Seitenketten führt, gibt es auch die Möglichkeit, die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, erst nach der eigentlichen Polymerisationsreaktion einzuführen.

Zur Herstellung von Imidazolinium, Tetrahydropyrimidinium und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Ringen eignet sich die z. B. Reaktion eines Orthoesters mit dem entsprechenden

20 N,N'-Dialkyl- $\alpha,\omega$ -alkandiamin in Gegenwart einer geeigneten Ammoniumverbindung, wie etwa Ammonium-tetrafluoroborat oder Ammonium-hexafluorophosphat. Die Synthese der entsprechenden monomeren cyclischen Amidinium-tetrafluoroborate und -hexafluorophosphate wurde von S. Saba, A. Brescia und M. K. Kaloustian in Tetrahedron

25 Letters, Band 32, Nr. 38, Seite 5031-5034 (1991) beschrieben. Durch analoge Umsetzungen können die erfindungsgemäßen kationischen Polymere mit den bereits beschriebenen Struktureinheiten hergestellt werden.

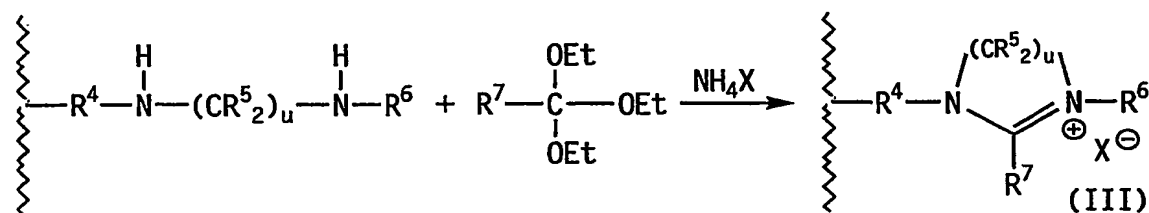
Zur Einführung einer cyclischen Amidinium-Gruppe in eine Seitenkette des Polymers kann entweder von einem Polymer ausgegangen werden, das eine Orthoestergruppe, bevorzugt eine Orthoethylestergruppe, in der Seitenkette trägt und dann mit einem N,N'-Dialkyl- $\alpha,\omega$ -alkandiamin umgesetzt wird, z. B. wie bei der Herstellung eines Polymers mit einer  
 5 Seitenkette der Struktur (II) gemäß folgendem Schema (i)



Schema (i)

10

oder von einem Polymer, das die Diamin-Funktionalität in der Seitenkette trägt und dann mit einem Orthoester, wiederum vorzugsweise einem Orthoethylester, umgesetzt wird, z. B. wie bei der Herstellung eines Polymers mit einer Seitenkette der Struktur (III) gemäß folgendem Schema (ii):

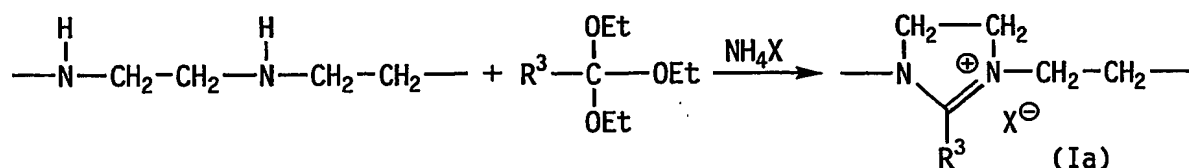


Schema (ii)

15

Dabei sind in beiden Reaktionsschemen (i) und (ii)  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $u$  wie zuvor für die Strukturen (II) und (III) definiert; Et steht für den Ethylrest und  $X^-$  ist ein schwach  
 20 nucleophiles Anion, beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat. Für den Fachmann ist ohne weiteres ersichtlich, wie Polymere mit Seitenketten gemäß der Strukturen (IV), (V), (VI) oder sonstiger Strukturen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei entsprechender Wahl der Ausgangsverbindungen durch analoge Umsetzungen hergestellt werden können.

Auch Polymere mit Imidazolinium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diacepinium-Gruppen in der Hauptkette können über die Umsetzung mit einem Orthoester hergestellt werden. So führt beispielsweise die Umsetzung von linearem bzw. vorwiegend  
 5 linearem Polyethylenamin mit einem Orthoester gemäß folgendem Schema (iii)

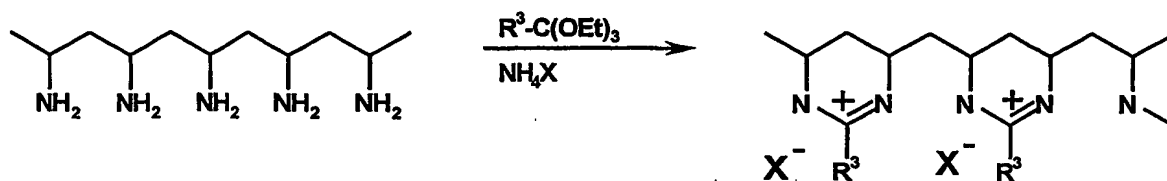


Schema (iii)

10 zu einem kationischen Polymer mit Imidazolinium-Gruppen in der Hauptkette, wobei Et und  $\text{X}^-$  in obigem Schema (iii) wie zuvor definiert sind und die Imidazolinium-Gruppen über N-Atome mit der Hauptkette verknüpft sind. Die so erzeugte Struktureinheit (Ia) ist ein  
 15 spezielles Beispiel der im Vorstehenden beschriebenen allgemeineren Struktureinheit (I).  $\text{R}^1$  gleich  $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$  mit  $n = 2$  und  $\text{R}^2$  gleich  $\text{R}^1$ .  $\text{R}^3$  in obigem Schema (iii) ist dabei wie für  
 20 Struktureinheit (I) definiert.

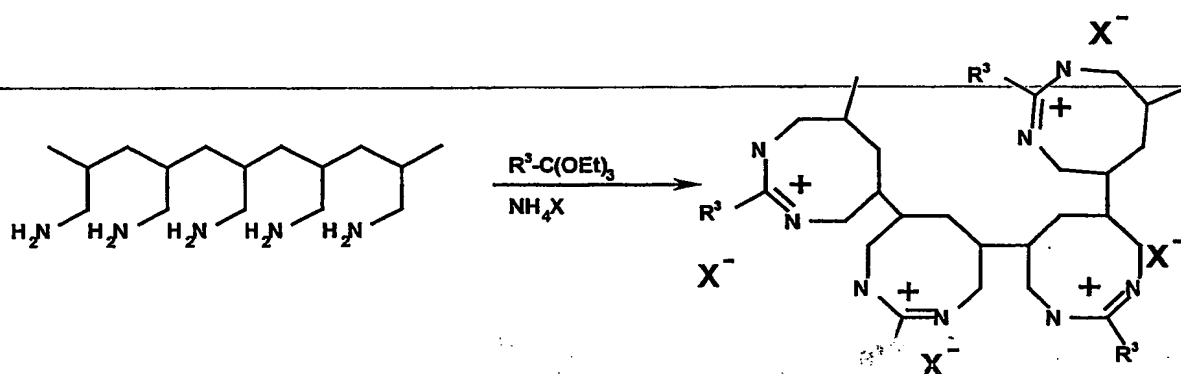
Enthält das eingesetzte Polyethylenamin langkettige Verzweigungen analog zu dem in  
 Schema (ii) gezeigten Ausgangspolymer, so erhält man durch Umsetzung mit einem  
 Orthoester nach Schema (ii) und (iii) ein Polymer, das Imidazolinium-Gruppen sowohl in der  
 20 Hauptkette als auch in den Seitenketten aufweist.

Polymere, bei denen die cyclischen nichtaromatischen Einheiten in der Hauptkette angeordnet  
 und über C-Atome mit dieser verknüpft sind, können ebenfalls durch Reaktion mit einem  
 Orthoester hergestellt werden. So führt beispielsweise die Umsetzung von Polyvinylamin mit  
 25 einem Orthoester, vorzugsweise einem Orthoethylester, gemäß Schema (iv) zu einem  
 kationischen Polymer mit Tetrahydropyrimidinium-Gruppen in der Hauptkette.



Schema (iv)

Entsprechend führt die Reaktion von Polyallylamin mit einem Orthoester, vorzugsweise  
 5 einem Orthoethylester, gemäß Schema (v) zur Ausbildung von 8-Ringen in der Hauptkette.



Schema (v)

In beiden Schemata ist  $R^3$  wie für Struktureinheit (I) definiert.

10

Die bei der Synthese mit Orthoestern eingeführten Anionen  $X^-$  können später auch gegen  
 andere gewünschte Gegenionen ausgetauscht werden.

15

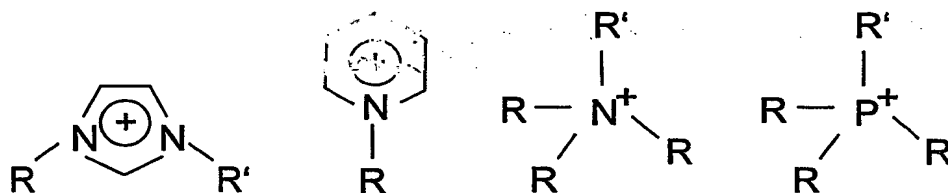
Je nach Art des Anions und je nach Molekulargewicht und Struktur des Polymergerüsts  
 können die erfindungsgemäßen Polymere unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen, von  
 flüssig über weich, gelartig, glasartig, hart bis zu teilkristallin. Durch die Ionendichte und die  
 Art der Anionen, sowie die Hydrophilie des Polymers werden u. a. die elektrischen  
 Eigenschaften, wie z. B. die Ionenleitfähigkeit bzw. der spezifische Volumenwiderstand  
 beeinflusst.

20

In Abhängigkeit ihrer spezifischen Eigenschaften finden die erfindungsgemäßen Polymere  
 Verwendung als feste oder gelartige Polyelektrolyte in Batterien und Solarzellen; als

ionenleitende Klebstoffe mit einstellbaren thermischen und elektrischen Eigenschaften; als Beschichtungsmittel mit beispielsweise biozider und/oder antistatischer Wirkung oder Antiblocking-Eigenschaft, etwa für natürliche oder synthetische Fasern bzw. textile Gewebe, Gewirke, Vliese, Netze oder Matten aus natürlichen oder synthetischen Fasern und für Folien und Filme; als Beschichtungsmittel für kleine Teilchen zur Verbesserung deren Dispergierung und/oder deren elektrophoretischer Mobilität; als mischbare oder selbstentmischende Additive für Polymere, beispielsweise zur Modifikation der Viskosität und/oder Leitfähigkeit; und für optische Bauteile mit einstellbaren optischen Eigenschaften (z. B. Brechungsindex).

Ein wesentlicher Vorteil der neuen kationischen Polymere jedoch liegt in ihrer Kompatibilität mit vielen ionischen Flüssigkeiten, so dass damit ionenleitende Polymerkomplexe gebildet werden können. Beipielsweise ist die ionische Flüssigkeit ein Salz mit einem Kation ausgewählt aus Imidazolium-Ionen, Pyridinium-Ionen, Ammonium-Ionen und Phosphonium-Ionen gemäß den nachfolgenden Strukturen



15

wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppe sind, oder aus substituierten oder unsubstituierten Imidazolium-, Tetrahydropyrimidin- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Ionen, und einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, d. h. Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Iodid; Phosphat; Halogenophosphaten, vorzugsweise Hexafluorophosphat; Alkylphosphaten; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Alkylsulfaten, vorzugsweise Octylsulfat; Arylsulfaten; perfluorierten Aryl- und Alkylsulfaten; Sulfonat, Alkylsulfonaten; Arylsulfonaten; perfluorierten Aryl- und Alkylsulfonaten, vorzugsweise Triflat; Perchlorat; Tetrachloroaluminat; Tetrafluoroborat; Alkylboraten, vorzugsweise  $B(C_2H_5)_3C_6H_{13}^-$ ; Tosylat; Saccharinat; Alkylcarboxylaten und Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-Anionen, vorzugsweise das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion, oder eine Mischung mehrerer solcher Salze. Besonders gute Verträglichkeit ist mit ionischen Flüssigkeiten zu beobachten, wenn sie nicht nur das gleiche Anion wie das

25



kationische Polymer besitzen, sondern auch die Struktur der Kationen der ionischen Flüssigkeit den kationischen Einheiten des erfindungsgemäßen Polymers entspricht.

Die resultierenden Polymerkomplexe finden zusätzlich zu den oben für das kationische Polymer genannten Verwendungen in vielen weiteren Bereichen Anwendung, z. B. als Membranbestandteile; als Solventien mit komplexierenden und/oder stabilisierenden Effekten z. B. für katalytische Umsetzungen; als Trennmaterialien in Gas- und Flüssigkeitstrennung, wie z. B. in chromatographischen Verfahren für analytische und präparative Zwecke; und in diversen optischen Anwendungen, bei denen eine spezielle Anpassung der Brechungsindizes der verwendeten Materialien notwendig ist.

---

Erfolgt bei einer bereits erwähnten Ausführungsform der Erfindung eine ionische Anbindung des kationischen Polymers an Flüssigkristall-Phasen-bildende Anionen, so erhält man neue flüssigkristalline Polymere, die Anwendungen in elektrooptischen Bauteilen, wie z. B. in Display, erlauben. Die Kombination dieser flüssigkristallinen Polymere mit ionischen Flüssigkeiten ermöglicht auch die einfache Herstellung von dünnen Schichten und die Einstellung von optischen und thermischen Eigenschaften.

18

**Patentansprüche:**

1. Kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine  
5 Amidinium-Gruppe enthalten,

(i) in der Hauptkette des Polymers oder

(ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder

(iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten  
angeordnet sind.

2. Kationisches Polymer nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,

15 dass es sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, um substituierte oder unsubstituierte 5-, 6-, oder 7-Ringe oder Kombinationen derselben handelt.

3. Kationisches Polymer nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,

20 dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, ausgewählt sind aus substituierten und unsubstituierten Imidazolinium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Gruppen und deren Kombinationen.

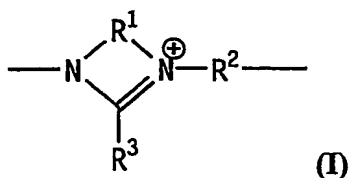
25 4. Kationisches Polymer nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,

30 dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in der Hauptkette des Polymers angeordnet sind und über C- oder N-Atome der cyclischen nichtaromatischen Einheiten mit der Hauptkette verknüpft sind.

## 5. Kationisches Polymer nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass es folgende Struktureinheit in der Hauptkette enthält:



(I)

worin  $R^1$  gleich  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 2, 3$  oder  $4$  ist;

$R^2$  gleich  $-(CH_2)_m-$  mit  $0 < m < 22$ ,  $-CH=CH-CH_2-$ ,  $-CH=CH-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH=CH-CH=CH-$ , ein ein- oder mehrkerniger Arylenrest oder ein zweiwertiger Polyetherrest der allgemeinen Struktur  $-(CH_2)_k-(O-(CH_2)_k)_p-$  mit  $0 < k < 22$  und  $0 < p < 100$  ist, insbesondere  $R^2$  gleich  $R^1$  ist; und

$R_3$  gleich  $-(CH_2)_l-CH_3$  mit  $0 < l < 21$  oder ein ein- oder mehrkerniger Arylrest ist.

## 6. Kationisches Polymer nach Anspruch 5,

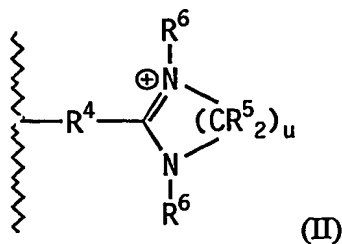
dadurch gekennzeichnet,

dass  $n = 2$  und  $R^2 = R^1$  ist und es aus im wesentlichen linearen Polyethylenamin hergestellt ist.

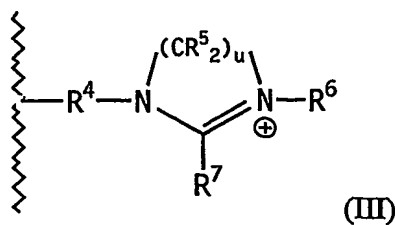
## 7. Kationisches Polymer nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

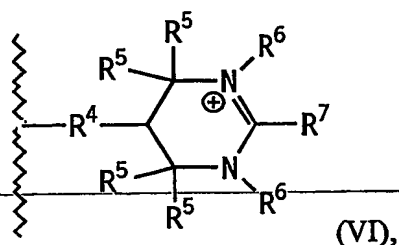
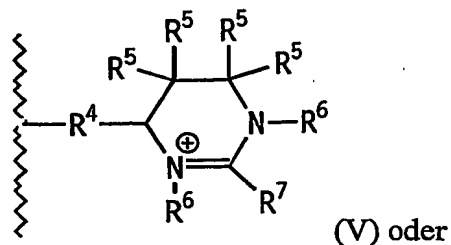
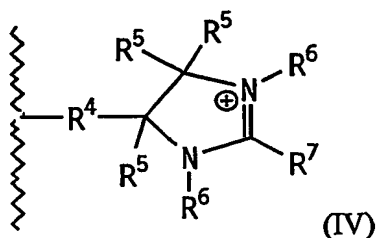
dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in den Seitenketten des Polymers angeordnet sind und diese Seitenketten eine der folgenden Strukturen aufweisen:



(II)



(III)



5 worin  $u = 2, 3$  oder  $4$  ist;

$R^4$  ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_r-$  mit  $0 < r < 22$ ,  $-(CH_2)_s-(O-(CH_2)_s)_t-$  mit  $0 < s < 22$  und  $0 < t < 100$  und  $-CO-Y-(CH_2)_u-$  mit  $Y = \text{NH}$  und  $1 < u < 23$ ;

$R^5$  ausgewählt ist aus  $H$ ,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$  und  $-C_4H_9$  und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann;

10  $R^6$  ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann und  $R^7$  gleich  $H$  oder  $R^6$  ist.

8. Kationisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass es Gegenionen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, Phosphat, Halogenophosphaten, Alkylphosphaten, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Arylsulfaten, perfluorierten Alkyl- und Arylsulfaten, Sulfonat, Alkylsulfonaten, Arylsulfonaten, perfluorierten Alkyl- und Arylsulfonaten, Perchlorat, 20 Tetrarchloroaluminat, Tetrafluoroborat, Alkylboraten, Tosylat; Saccharinat, Alkylcarboxylaten, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-Anionen und Mischungen derselben.

9. Kationisches Polymer nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,  
dass das Gegenion Iodid ist.

10. Kationisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7,,

5      dadurch gekennzeichnet,  
dass es Gegenionen enthält, die geeignet sind, flüssigkristalline Zustände zu erzeugen.

11. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäß Anspruch 1 mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in den Seitenketten des Polymers durch Umsetzung

(a) eines Polymers, das Diamin-Funktionalitäten in den Seitenketten trägt, mit einem Orthoester oder

(b) eines Polymers, das Orthoestergruppen in den Seitenketten trägt, mit einem N,N'-Dialkyl- $\alpha,\omega$ -alkandiamin

15      in Gegenwart eines Ammoniumsalzes, das ein schwach nucleophiles Anion aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäß Anspruch 5 mit  $R^1 = R^2 = -CH_2-CH_2-$  und  $R^3$  wie in Anspruch 5 definiert durch Umsetzung von vorwiegend linearem Polyethylenamin mit einem Orthoester in Gegenwart eines Ammoniumsalzes,  
20      das ein schwach nucleophiles Anion aufweist.

13. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Polyelektrolyt in Batterien oder Solarzellen.

25      14. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Additiv für Polymere.

15. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in optischen Bauteilen.

**Zusammenfassung:**

Es werden kationische Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine  
5 Amidinium-Gruppe enthalten, (i) in der Hauptkette des Polymers oder (ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder (iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten angeordnet sind; deren Herstellung und Verwendung beschrieben.

---